

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/KR05/000525

International filing date: 26 February 2005 (26.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: KR
Number: 10-2004-0012983
Filing date: 26 February 2004 (26.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 19 April 2005 (19.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2004-0012983
Application Number

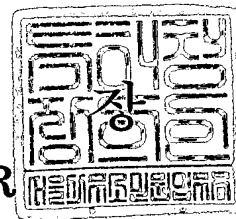
출원 년 월 일 : 2004년 02월 26일
Date of Application FEB 26, 2004

출원인 : 재단법인서울대학교산학협력재단
Applicant(s) Seoul National University Industry Foundation



2005 년 02 월 04 일

특 허 청
COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0018
【제출일자】	2004.02.26
【국제특허분류】	H01M
【발명의 명칭】	올리고머 점성체 함침 다공막형 무용매 고분자 전해질 및 이를 채용한 2차전지
【발명의 영문명칭】	Solvent-free polymer electrolytes with porous membranes filled with oligomeric viscous materials and secondary batteries employing the same
【출원인】	
【명칭】	재단법인 서울대학교산학협력재단
【출원인코드】	2-2003-007067-6
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【발명자】	
【성명의 국문표기】	곽승엽
【성명의 영문표기】	KWAK, Seung Yeop
【주민등록번호】	650318-1005918
【우편번호】	135-082
【주소】	서울특별시 강남구 역삼2동 720-25번지 디오빌역삼 708호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	전재덕
【성명의 영문표기】	JEON, Jae Deok
【주민등록번호】	740912-1462412



40012983

출력 일자: 2005/2/7

【우편번호】 151-010
【주소】 서울특별시 관악구 신림동 103-23 402호
【국적】 KR
【심사청구】 청구
【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의
한 출원심사 를 청구합니다. 대리인
이영필 (인) 대리인
이해영 (인)
【수수료】
【기본출원료】 35 면 38,000 원
【가산출원료】 0 면 0 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 12 항 493,000 원
【합계】 531,000 원
【감면사유】 전담조직
【감면후 수수료】 265,500 원
【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통 2. 위임장_1통 3. 전담조직임을 증명
하는 서류_1통

【요약서】

【요약】

비닐리덴플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌의 공중합체, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌옥사이드, 및 폴리에테르 사슬을 가진 셀룰로오스로 이루어진 군에서 선택된 제1 고분자와 말단이 할로젠족 원소로 치환된 P(EO-EC) 공중합체 및 말단이 할로젠족 원소로 치환된 폴리에틸렌글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된 제 2 고분자를 포함하는 혼합물로 이루어지며, 상기 제 1 고분자 및 상기 제 2 고분자는 각각 이들이 서로 단일상을 형성할 수 있는 범위의 함량으로 존재하는 다공성 필름; 및 상기 다공성 필름의 기공내에 존재하는 전해질로서, 말단이 할로젠족 원소로 치환된 P(EO-EC) 공중합체 및 말단이 할로젠족 원소로 치환된 폴리에틸렌글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된 상기 제 2 고분자 및 리튬염을 포함하는 혼합물로 이루어진 전해질을 포함하는 무용매 고분자 전해질 및 이를 채용한 이차전지가 개시된다.

본 발명에 따른 무용매 고분자 전해질은 액상의 유기 전해액을 포함하지 않기 때문에 겔형 고분자 전해질에서 발생하는 유기 용매의 누액과 증발의 문제점을 해결할 수 있고, 또한 종래의 무용매 고분자 전해질보다 향상된 이온전도도를 얻을 수 있다.

【대표도】

도 1b

【명세서】

【발명의 명칭】

올리고머 점성체 함침 다공막형 무용매 고분자 전해질 및 이를 채용한 2차전지

{Solvent-free polymer electrolytes with porous membranes filled with oligomeric viscous materials and secondary batteries employing the same}

【도면의 간단한 설명】

도 1a는 본 발명에 따른 실시예에서 얻어진 다공성 필름의 SEM 사진을 나타낸다.

도 1b는 상기 다공성 필름의 기공이 고분자 전해질 조성물로 채워진 것을 나타내는, 본 발명에 따른 무용매 고분자 전해질의 SEM 사진을 나타낸다.

도 2는 본 발명에 따른 미세 다공구조를 가진 필름 시편의 인장시험 결과를 나타낸 응력-변형률 곡선 그래프이다.

도 3a 및 3b는 각 본 발명에 따른 무용매 고분자 전해질의 순환전류법 및 이온전도도를 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4a 및 4b는 각각 본 발명에 따른 무용매 고분자 전해질의 리튬 핵자기공명 분광분석법으로 측정한 온도별 선폭 및 반가폭변화를 온도의 함수로 나타낸 그래프이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

- <6> 본 발명은 무용매 고분자 전해질 및 이를 채용한 2차전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 종래의 무용매 고분자 전해질보다 개선된 안전성, 전기화학적 성능 및 이온전도도를 나타내는 무용매 고분자 전해질 및 이를 채용한 2차전지에 관한 것이다.
- <7> 이동통신 및 휴대용 전자장치 분야 뿐만 아니라 전기자동차나 축전용도의 분야에 이르기까지 고성능 전지에 대한 요구는 대단히 크다. 최근에 상용화가 시작된 리튬 고분자 2차전지는 양극, 음극, 단락방지 및 이온 전달 역할을 하는 전해질로 구성되며, 전해질의 형태에 따라 유기용매와 고분자를 혼합사용하는 겔형 고분자 전해질과 순수하게 고분자만을 사용하는 무용매형 고분자 전해질로 구분된다.
- <8> 무용매 고분자 전해질은 전기화학적 안정성이 높고 고용량의 리튬 금속 전극을 사용할 수 있는 장점이 있으나 상온에서의 이온전도도가 매우 낮아 상용화 단계에는 이르지 못하고 있다. 한편, 겔형 고분자 전해질은 액체 전해질을 다량 함유하고 있어 이온전도도가 매우 높고, 전기화학적 특성이 종래의 액체 전해질과 유사하므로 상용화에 성공하였다. Bell Communications & Research Co.에 의하여 개발된 대표적인 겔형 고분자 전해질의 제조공정인 소위 벨코어(Bellcore) 공정은 다음과 같다.
- <9> 먼저, 매트릭스 고분자로서 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌옥사이드, 또는 폴리(비닐리덴플루오라이드-co-헥사플루오로프로필렌)(이하, P(VDF-HFP)라고 칭함), 가소제인 디부틸프탈레이트, 이산화실리콘 충전제, 및 유기용매를 혼합하고 교반하여 얻은 조성물을 캐스팅하여 고

분자막을 얻는다. 상기 고분자막내에 포함된 가소제를 후공정에서 추출하여 고분자막내에 미세 채널을 형성시킨다. 계속해서, 양극 및 음극의 사이에 상기 고분자막을 개재시켜 얻어진 전극 적층체를 캔 또는 파우치 등의 외장재내에 넣고 밀봉한 후, 선상 카보네이트 용매 및 환상 카보네이트류가 적절한 비율로 혼합된 혼합 유기용매에 리튬염을 첨가하여 얻어진 액체 전해질을 함침시켜서 상기 고분자막의 미세채널내에 액체 전해질을 충전시킴으로써 전지제조를 완성한다. 한편, 외장재내에 넣기 전에 미리 미세채널이 형성된 고분자막내에 액체 전해질을 함침시킨 후 양극 및 음극의 사이에 개재하여 전극 조립체를 제조할 수 도 있다.

<10> 그러나, 이러한 겔형 고분자 전해질은 선상 카보네이트 용매 및 환상 카보네이트류가 적절한 비율로 혼합된 혼합 유기용매만을 전해액으로서 사용하는 리튬 이온 전지에 상대적으로 소량의 액체 전해질을 포함하고 있지만 절대적기준으로는 여전히 많은 액체 전해질을 포함하고 있어서 액체 전해질의 누액과 증발에 의한 전기화학적 특성 저하와 안전성 확보 및 제조 공정상의 어려움을 여전히 갖고 있다. 구체적으로, 이러한 겔형 고분자 전해질을 포함하는 전지가 가열되면 액체 전해액이 분해, 가스화하여 인화될 가능성이 있고, 또한 액체 전해액의 누액과 증발로 인하여 전기화학적 성능이 저하될 수 있다.

<11> 따라서, 액체 전해질이 포함되지 않으면서 높은 이온전도도와 전기화학적 안전성을 나타내는 무용매 고분자 전해질 및 이를 채용한 2차전지의 개발이 절실히 요구되고 있다..

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<12> 따라서, 본 발명의 목적은 상기한 겔형 고분자 전해질이 갖는 액체 전해질의 사용으로 인한 문제점들을 해결하고 또한 종래의 무용매 고분자 전해질 보다 개선된 안전성, 전기화학적 성능 및 이온전도도를 발휘할 수 있는 무용매 고분자 전해질을 제공하는 것이다.

<13> 본 발명의 다른 목적은 이러한 무용매 고분자 전해질을 채용한 2차전지를 제공하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

<14> 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명의 일 구현예는,

<15> 제 1 표면 및 제 2 표면을 구비한 다공성 필름으로서, 상기 다공성 필름은 상기 제 1 및 제 2 표면상의 기공들 사이에 형성된 채널의 망상 구조 네트워크(a reticulated network of channels)을 포함하며, 상기 다공성 필름은 비닐리덴플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌의 공중합체, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌옥사이드, 및 폴리에테르 사슬을 가진 셀룰로오스로 이루어진 군에서 선택된 제1 고분자와 말단이 할로젠족 원소로 치환된 폴리(에틸렌옥사이드-co-에틸렌카보네이트)(이하, P(EO-EC)) 공중합체 및 말단이 할로젠족 원소로 치환된 폴리에틸렌글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된 제 2 고분자를 포함하는 혼합물로 이루어지며, 상기 제 1 고분자 및 상기 제 2 고분자는 각각 이들이 서로 단일상을 형성할 수 있는 범위의 함량으로 존재하는 다공성 필름; 및

<16> 상기 다공성 필름의 기공내에 존재하는 전해질로서, 말단이 할로젠족 원소로 치환된 P(EO-EC) 공중합체 및 말단이 할로젠족 원소로 치환된 폴리에틸렌글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된 상기 제 2 고분자 및 리튬염을 포함하는 혼합물로 이루어진 전해질을 포함하는 무용매 고분자 전해질을 제공한다.

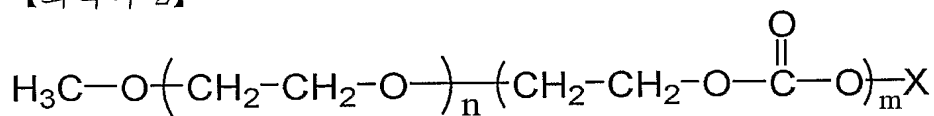
<17> 상기 다른 목적을 달성하기 위하여 본 발명의 다른 구현예는,

- <18> 탄소재료를 주재료로 하여 이루어진 애노드; 리튬을 삽입 및 탈삽입할 수 있는 화합물을 주재료로 하여 이루어진 캐소드; 및 상기 캐소드와 상기 애노드의 사이에 개재된 무용매 고분자 전해질을 포함하고,
- <19> 상기 무용매 고분자 전해질이 상기 본 발명에 따른 무용매 고분자 전해질인 것을 특징으로 하는 2차전지를 제공한다.
- <20> 이하, 본 발명에 따른 무용매 고분자 전해질 및 이를 채용한 2차전지에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.
- <21> 본 발명의 일 구현예에 따른 무용매 고분자 전해질은,
- <22> 제 1 표면 및 제 2 표면을 구비한 다공성 필름으로서, 상기 다공성 필름은 상기 제 1 및 제 2 표면상의 기공들 사이에 형성된 채널의 망상 구조 네트워크(a reticulated network of channels)을 포함하며, 상기 다공성 필름은 비닐리덴플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌의 공중합체, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌옥사이드, 및 폴리에테르 사슬을 가진 셀룰로오스로 이루어진 군에서 선택된 제1 고분자와 말단이 할로젠족 원소로 치환된 P(EO-EC) 공중합체 및 말단이 할로젠족 원소로 치환된 폴리에틸렌글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된 제 2 고분자를 포함하는 혼합물로 이루어지며, 상기 제 1 고분자 및 상기 제 2 고분자는 각각 이들이 서로 단일상을 형성할 수 있는 범위의 함량으로 존재하는 다공성 필름; 및
- <23> 상기 다공성 필름의 기공내에 존재하는 전해질로서, 말단이 할로젠족 원소로 치환된 P(EO-EC) 공중합체 및 말단이 할로젠족 원소로 치환된 폴리에틸렌글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된 상기 제 2 고분자 및 리튬염을 포함하는 혼합물로 이루어진 전해질을 포함한다.

- <24> 상기 다공성 필름을 이루는 혼합물에서 제 1 고분자 및 상기 제 2 고분자는 각각 이들이 서로 단일상을 형성할 수 있는 범위의 함량으로 존재한다. 구체적으로, 제 1 고분자 : 상기 제 2 고분자의 중량비는 95:5 ~ 5:95, 바람직하게는 90:10 ~ 40:60, 더욱 바람직하게는 80:20 ~ 50:50이다. 상기 다공성 필름에서 제 1 고분자는 좋은 기계적 강도를 구현할 수 있는 역할을 하며 이의 중량비가 95를 초과하면 필름의 유연성이 감소하여 전해질을 함침하기 어려운 문제점이 있다. 상기 다공성 필름에서 제 2 고분자는 유연성 및 기공 크기를 증가시키는 역할을 하며 이의 중량비가 65 이상이면 자기지지형 필름(self-supporting film)이 형성되기 어려운 문제점이 있다.
- <25> 상기 다공성 필름은 이온전도도 및 전기화학적 안정성 등을 향상시키기 위하여 무기충전제를 더 포함할 수 있다. 이러한 목적으로 사용될 수 있는 무기충전제는 구체적 예는 이산화티타늄(TiO_2), 이산화규소(SiO_2), 알루미나(Al_2O_3), 리튬 알루미늄 옥사이드($\gamma\text{-LiAlO}_2$), 또는 제올라이트를 들 수 있는데, 이에 한정되는 것은 아니다.
- <26> 상기한 바와 같이 다공성 필름의 기공내에는 고분자 전해질이 존재한다. 이 전해질은 말단이 할로젠족 원소로 치환된 P(EO-EC) 공중합체 및 말단이 할로젠족 원소로 치환된 폴리에틸렌글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된 상기 제 2 고분자 및 리튬염을 포함한다. 제 2 고분자 대 리튬염의 함량비는 통상적으로 제 2 고분자 1g 당 리튬염 0.1 mmol ~ 10 mmol의 비율이며, 더욱 바람직하게는 제 2 고분자 1g 당 리튬염 0.5 mmol ~ 5 mmol의 비율이며, 더더욱 바람직하게는 1 mmol ~ 3 mmol의 비율이다. 상기 리튬염의 함량이 0.1 mmol 미만이면 전하운반자의 수가 작아 이온전도도가 낮아지고, 10 mmol을 초과하면 이온들이 서로 뭉치는 이온 집합 현상으로 효과적인 전하운반자의 수가 감소하여 역시 이온전도도가 낮아지는 문제점이 있다.

- <27> 사용가능한 리튬염의 구체예로서는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiAsF_6 , 및 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 로 등을 들 수 있는데, 전지의 애노드와 캐소드의 사이에서 삽입 및 탈삽입될 수 있는 리튬이온을 해리시킬 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않는다.
- <28> 본 발명에 따른 무용매 고분자 전해질에서 상기 다공성 필름 중에 함침되어 있는 고분자 전해질의 함량비는 상기 다공성 필름 10g을 기준으로 5g ~ 40g, 더욱 바람직하게는 10g ~ 30g의 범위이지만 특별히 한정되는 것은 아니고, 제조하고자 하는 2차전지의 전기화학적 성능에 맞추어 고분자 전해질 중의 상기 제 2 고분자 대 리튬염의 함량비도 고려하여 적당하게 조절할 수 있다.
- <29> 상기한 바와 같이 본 발명에 따른 무용매 고분자 전해질은 매트릭스를 이루는 다공성 필름 및 이 다공성 필름의 기공내에 함침되어 있는 고분자 전해질내에는, 말단이 할로젠족 원소로 치환된 P(EO-EC) 공중합체 및 말단이 할로젠족 원소로 치환된 폴리에틸렌글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된 상기 제 2 고분자가 존재한다.
- <30> 이중, 상기 말단이 할로젠 원소로 치환된 폴리에틸렌글리콜은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- <31> 【화학식 1】
- $$\text{X}-\left(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\right)_n-\text{X}$$
- <32> 상기 화학식에서, n은 2 이상 50 이하의 정수, 바람직하게는 n은 2 이상 () 이하의 정수이며, X는 할로젠족 원소이다.
- <33> 상기 말단이 할로젠족 원소로 치환된 P(EO-EC) 공중합체는 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

<34> 【화학식 2】



<35> 상기 화학식 1 및 2로 표시되는 고분자의 수평균분자량은 300 내지 5000 인것이 바람직하고, 500 내지 3000인 것이 더욱 바람직하다. 이는 분자량이 너무 작으면 화학식 1 및 화학식 2의 분자가 누액과 증발될 염려가 있으며, 분자량이 너무 크면 다공성 필름에 함침하기 어렵고 분자운동성이 나빠져 높은 이온전도도의 구현이 힘들어지기 때문이다.

<36> 또한, 화학식 1 및 2에 나타나 있는 바와 같이 제 2 고분자의 말단에 있는 하이드록실 그룹은 리튬금속과 쉽게 반응이 일어나므로 할로젠족 원소로 치환되는 것이 바람직하다.

<37> 상기 제 2 고분자 중에서 P(EO-EC) 공중합체에서 EO:EC의 몰비는 9:1 ~ 1:9, 바람직하게는 8:2 ~ 2:8, 더더욱 바람직하게는 7:3 ~ 3:7이다. 상기 몰비가 9:1 미만이거나 1:9를 초과하면 즉 불규칙 배열을 하고 있는 EC나 EO의 함량 너무 작으면 P(EO-EC)의 결정화가 일어나 이온의 전달을 방해하여 이온전도도가 감소하는 문제점이 있다.

<38> 이어서 본 발명의 일 구현예에 따른 무용매 고분자 전해질의 제조방법에 대하여 설명한다.

<39> (1) 제 2 고분자의 합성

<40> 먼저, 본 발명에 따른 무용매 고분자 전해질에서 이온 이동도를 증가시키는 역할을 하는 제 2 고분자 중 화학식 1로 표시되는 말단이 염소로 치환된 폴리에틸렌글리콜의 합성에 대하여 설명한다.

<41> 질소분위기하에서 폴리에틸렌글리콜에 티오닐클로라이드(SOCl₂)를 소량 넣고 50 ~ 100℃에서 2 ~ 4 일 동안 환류시켜 말단에 있는 하이드록실 그룹을 염소로 치환한다. 이어서, 얻어

진 생성물을 진공오븐에 넣고, 80 내지 120℃에서 2 ~ 4 일 동안 건조시켜 생성물 내에 잔류하는 휘발성 물질을 충분히 제거한다.

<42> 다음으로, 제 2 고분자 중 화학식 2로 표시되는 말단이 염소로 치환된 P(EO-EC) 공중합체의 합성에 대하여 설명한다.

<43> 먼저, 질소분위기 하에서 에틸렌카보네이트(EC) 모노머에 개시제인 포타슘 메톡사이드(CH₃OK) 또는 포타슘 하이드록사이드(KOH)를 소량 넣고, 150 ~ 200℃에서 5 ~ 30 시간 동안 교반한다. 그러면, 반응이 개시되면서부터 EC 그룹 일부분에서 이산화탄소(CO₂) 가스가 방출되면서 EO 그룹이 형성되고 18 ~ 22 시간 이후에는 이산화탄소 가스의 방출이 감소되며, 이러한 EO 그룹의 형성으로 P(EO-EC) 공중합체가 얻어진다. 반응 초기의 반응물 색은 투명하지만, 반응이 시작되면서 밝은 노란색으로, 반응이 6 ~ 12 시간정도 지나면 짙은 노란색으로 변하며, 12시간 이후에는 갈색으로 변하게 된다.

<44> 이어서 말단이 하이드록실기인 P(EO-EC) 공중합체 내에 소량의 티오닐클로라이드를 넣고 환류시켜 말단 하이드록실기를 염소로 치환한다. 이어서, 얻어진 생성물은 진공오븐에서 80 ~ 120℃에서 2 ~ 4 일 동안 건조시켜 휘발성 물질을 충분히 제거한다.

<45> (2) 다공성 필름의 제작

<46> 상기 제 1 고분자 중의 적어도 어느 하나, 상기 말단이 할로젠 원소로 치환된 P(EO-EC) 공중합체, 아세톤 용매를 비이커에 넣고 가열하여 충분히 용해시킨 후, 에틸렌글리콜 비용매를 첨가하고 다시 가열 및 교반하여 균일한 혼합용액을 얻는다. 이온전도도를 증가시키기 위해서 경우에 따라서는 상기 혼합용액중에 이산화티타늄, 이산화실리콘 등의 무기 충전제를 더 포함시킬 수 있다. 아세톤 용매 : 에틸렌 글리콜 비용매의 부피비는 95 : 5 ~ 75 : 25로 하는 것

이 바람직하다. 용매함량이 너무 많으면 필름의 기공 크기가 작거나 기공을 값이 낮아져 전해질 함침이 어렵거나 함침율이 작은 문제점이 있고, 비용매의 함량이 너무 많으면 고분자의 용해가 어렵거나 기공 크기가 너무 커져 필름의 기계적 강도가 감소하는 문제점이 있다.

<47> 상기 혼합용액을 마일드하게 가열된 상태에서 방치하여, 기포 제거 및 열적 평형을 이룬 후, 유리판에 캐스팅하여 고분자 필름을 얻는다. 용매를 충분히 증발시킨 후, 메탄올을 사용하여 수회 잔류 비용매를 세정한다. 이렇게 하면 고분자 필름내의 비용매가 제거되어, 상기 고분자 필름은 표면에 많은 기공이 형성되고 이 기공들이 서로 연결되어 망상 구조의 채널 네트워크(a reticulated network of channels)을 구비한 다공성 필름으로 전환된다. 이렇게 하여 얻어진 다공성 필름을 예를 들면 40 ~ 60℃에서 1 ~ 2 일 동안 충분히 건조시킨다.

<48> 한편, 상기 제 2 고분자의 포함에 의하여 약해진 기계적 강도를 증가시키기 위하여 얻어진 다공성 필름을 80 ~ 150℃의 온도범위에서 1 ~ 5 시간 열처리한다. 열처리 온도가 80℃ 미만이면 고분자의 재배치가 일어나지 않아 열처리 효과가 나타나지 않는다는 문제점이 있고, 150℃를 초과하면 P(VdF-HFP)의 T_m 값에 근접하여 과도하게 높은 열처리 온도로 인해 기공의 붕괴로 인한 기공율이 감소하는 문제점이 있다.

<49> (3) 무용매 고분자 전해질의 제작

<50> 상기 점성의 제 2 고분자, 리튬염, 이온전도도 및 전기화학적 안정성 등을 향상시키기 위해 이산화티타늄 및 이산화실리콘 등의 무기첨가제를 아세톤과 같이 상기 제 2 고분자의 용매에 넣고 균일하게 분산시킨다. 이 혼합물로부터 용매를 실질적으로 완전히 제거하여 고분자 전해질 조성물을 얻는다. 이 고분자 전해질 조성물은 비록 용매를 포함하고 있지 않지만 분자량이 작고 점성의 제 2 고분자의 특성 때문에 마치 물엿과 같이 유동성을 갖는다.

- <51> 이어서 위에서 제작된 다공성 필름 상부측에 상기 유동성의 고분자 전해질 조성물을 적당한 방법으로 펼친다. 상기 다공성 필름의 하부측에서 상기 다공성 필름에 진공을 건다. 그러면, 상기 다공성 필름의 하부측과 상부측 사이의 압력의 차이에 의하여 상기 고분자 전해질 조성물이 다공성 필름내의 기공내로 함침되어 들어가며, 이에 의하여 무용매 고분자 전해질이 얻어진다.
- <52> 상기 리튬염의 구체예로서는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 및 LiAsF_6 등을 들 수 있다.
- <53> (4) 2차전지의 제작
- <54> 천연 또는 인조 그래파이트와 같이 리튬 이차 전지의 제조에 사용되는 탄소재료를 주재료로 하여 이루어진 애노드와 리튬을 삽입 및 탈삽입할 수 있는 화합물을 주재료로 하여 이루어진 캐소드의 사이에 위에서 제작된 상기 무용매 고분자 전해질을 삽입하여 전극 구조체를 얻는다. 이어서 파우치 또는 캔 등의 형태의 적당한 외장제내에 상기 전극 구조체를 넣고 밀봉함으로써 2차전지의 제조를 완료한다.
- <55> 본 발명에 따른 무용매 고분자 전해질을 이용하여 2차 전지를 제조하는 방법 및 2차 전지를 제조하는데 사용되는 애노드 활물질, 캐소드 활물질, 바인더, 전도성 첨가제, 가공 보조제 등은 당업계에서 통상적으로 실시되는 방법 및 종류라면 모두 제한없이 사용될 수 있다.
- <56> 본원 발명에 따른 이차 전지의 형상은 특별히 한정되지 않으며, 코인 타입, 버튼 타입, 각형 타입, 원통형 타입, 파우치 타입 등 여러가지 공지의 형상을 취할 수 있다.

<57> 이하, 실시예를 통하여 본원 발명에 따른 무용매 고분자 전해질 및 이차 전지에 대하여 더욱 구체적으로 설명하지만, 이러한 실시예들은 단지 구체적 설명을 위한 것일 뿐 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

<58> 실시예 1: 말단이 염소로 치환된 P(EO-EC) 공중합체의 제조

<59> 본 실시예는 상기 화학식 2로 표시되는 말단이 염소로 치환된 P(EO-EC) 공중합체를 합성하는 것을 예시하기 위한 것이다.

<60> 온도 컨트롤러를 구비한 항온조 내에 설치된 2 구 플라스크에 모노머인 EC 176.12 g(1 mol), 개시제인 포타슘테트라이드 70.14 mg(1 mmol) 넣었다. 반응물들을 완전히 용해시킨 후, 질소를 주입하면서 180℃에서 15 시간 동안 반응시켰다. EC 그룹에서 CO₂ 가스가 방출되면서 EO 그룹이 생성되어 P(EO-EC) 공중합체가 얻어진다. 반응이 종료된 후, 생성물 중에 남아있는 EC를 제거하기 위하여 생성물을 에탄올 200 mL에 용해시킨 뒤, 용해물을 에테르 2 L에 넣어 EC가 용해되어 있는 에테르 층을 분리하였다. 생성물을 EC가 잔류하지 않을 때까지 수 차례 반복하여 세정한 후, 최종 생성물을 80℃ 진공오븐에서 24 시간 동안 건조시켰다.

<61> 생성된 P(EO-EC) 공중합체의 수평균 분자량과 다분산도, 단량체에서 고분자로의 전환율, EO/EC 그룹의 몰비, 및 유리전이온도(이하, T_g)를 표 1에 종합하였다. 표 1 중의 각 데이터는 다음과 같은 방법으로 측정되었다.

<62> 수평균 분자량 및 다분산도의 측정

<63> 합성된 P(EO-EC)의 수평균 분자량 및 중량평균분자량은 Waters model 410 GPC 기기를 사용하여 측정하였다. 시료를 THF(tetrahydrofuran) 용매에 녹여 100 μ L 주입하였으며, 1 mL/min의 용출속도로 40℃에서 분석하였다. 표준물질로서 단분산 폴리스티렌(Aldrich사, 제품번호 :

제품번호: 32,782-2(Mw 800), 32,771-9(Mw 2,500), 32,772-7(Mw 4,000), 37,951-4(Mw 13,000), 32,774-3(Mw 20,000), 32,775-1(Mw 35,000), 33,034-5(Mw 50,000), 32,777-8(Mw 90,000))을 사용하였다.

<64> 얻어진 수평균분자량(Mn) 및 중량평균분자량(Mw)으로부터 다음의 수학적식에 따라 다분산도를 구하였다.

<65> 다분산도 = M_w/M_n .

<66> Tg 측정방법

<67> 합성된 P(EO-EC)의 Tg는 TA Instruments사의 DSC 2920 기기를 사용하여 시차주사열량계(differential scanning calorimeter, DSC)로 측정하였다. 이 때 시편은 알루미늄 크립프 팬을 이용하여 만들었고, 시료무게는 약 10 mg 이었으며, 질소 가스를 흘려 보내면서 -100 ~ 200℃ 온도범위를 10℃/min의 속도로 승온시켜 DSC 써모그램을 얻었고 두 번째 스캔값을 결과로 채택하였다.

<68> 전환율 및 EO/EC 그룹의 몰비 측정

<69> P(EO-EC) 공중합체를 $CDCl_3$ 용매에 용해시켜 얻은 용액에 대하여 수소 핵자기공명 분광분석(1H NMR)을 하여 얻어진 NMR 스펙트럼에서 EO 그룹의 수소에 의한 면적과 EC 그룹의 수소에 의한 면적의 비로부터 측정된 것이다.

<70> 【표 1】

구분	수평균분자량 Mn (g/mol)	다분산도	고분자 전환율 (%)	EO/EC (몰비)	Tg(℃)
P(EO-EC)	1,800	2.39	100	7/3	-27



<71> 한편, P(EO-EC) 공중합체의 말단 하이드록실 그룹은 리튬 금속과 쉽게 반응하기 때문에, 온도 컨트롤러와 연결된 항온조 내에 설치된 2 구 플라스크에 P(EO-EC) 공중합체 20g과 티오닐 클로라이드 1g을 넣고 교반하여 반응물들을 완전히 용해시킨 후, 질소를 주입하면서 60℃에서 3일 동안 환류시켰다. 반응이 종료된 후 잔류하는 모든 휘발성 물질들을 제거하기 위하여 최종 생성물을 100℃의 진공오븐에서 약 24 시간 동안 건조시켰다.

<72> 실시예 2: 다공성 필름 제조

<73> 본 실시예는 상반전법에 의하여 다공성 필름을 제조하는 것을 예시하기 위한 것이다.

<74> P(VDF-HFP) 공중합체(Aldrich사, 중량평균분자량: 455,000, T_m : 155 ~ 160 °C), 실시예 1에서 얻어진 상기 말단이 염소로 치환된 P(EO-EC) 공중합체, 아세톤 용매를 비이커에 넣고 50℃의 온도로 가열하여 충분히 용해시킨 후, 에틸렌글리콜 비용매를 첨가하고 다시 5 시간 동안 50℃로 가열 및 교반하여 균일한 혼합용액을 얻었다. 아세톤 : 에틸렌 글리콜의 부피비는 90 : 10으로 고정하였다.

<75> 이때 상기 용액중의 총고분자 농도는 10 wt%로 고정하였고, P(VDF-HFP) 공중합체 : P(EO-EC) 중량비는 10:0, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 및 5:5로 변화시켰다. 상기 혼합용액을 50℃에서 2 시간 동안 방치하여, 기포 제거 및 열적 평형을 이룬 후, 유리판에 캐스팅하였다. 공기 중에서 용매를 충분히 증발시킨 후, 메탄올을 사용하여 수회 잔류 비용매를 세정하였다. 이렇게 하여 얻어진 다공성 필름을 50℃의 진공오븐에서 약 24시간 동안 건조시켰다.

<76> 도 1a는 이와 같이 하여 얻어진 다공성 필름의 SEM 사진을 나타낸다. 도 1a를 참조하면, 필름내에 많은 기공이 형성되어 있으며 이 기공이 매트릭스 고분자 내에서 서로 연결되어 망상 구조의 채널을 형성하고 있는 것을 알 수 있다.

<77> 상기 다공성 필름의 기공율 및 고분자 전해액의 함침율은 상기 P(EO-EC) 공중합체의 함량에 따라 변하였다. P(EO-EC) 공중합체의 첨가로 인해 약해진 상기 다공성 필름의 기계적 성질을 보완하기 위하여 110℃의 오븐에서 약 2 시간 동안 열처리를 하였다. 열처리 전, 후의 기공율 및 함침율은 표 2에 기재된 바와 같다.

<78> 표 2 중의 각 데이터는 다음과 같은 방법으로 측정되었다.

<79> 기공율

<80> 다공성 필름을 진공오븐에 5 시간동안 잘 건조시킨 후, 상온에서 건조된 필름의 무게와 밀도를 측정한다. 다음으로 n-부탄올(제조회사: Aldrich, 밀도: 0.811 g/ml)이 들어있는 비어 커에 건조된 필름을 넣고 1 시간동안 함침시킨 후, 함침된 필름을 꺼내어 표면에 묻어있는 n-부탄올을 필터 종이를 이용하여 제거하고 필름의 무게를 측정한다.

<81> 이로부터 기공율은 다음식으로부터 계산되었다.

<82>
$$\text{기공율 (\%)} = (W_a / \rho_a) / (W_a / \rho_a + W_p / \rho_p) \times 100.$$

<83> 여기서, W_a 는 필름에 함침된 부탄올의 무게, W_p 는 건조된 필름의 무게, ρ_a 는 부탄올의 밀도, ρ_p 는 필름의 밀도이다.

<84> 함침율

<85> 다공성 필름을 진공오븐에 5 시간동안 잘 건조시킨 후, 상온에서 건조된 필름의 무게를 측정한다. 건조된 다공성 필름을 진공 필터 홀더 장치위에 올려놓고 상기 다공성 필름위에 점성의 P(EO-EC)를 골고루 펼친 후에 진공을 건다. 그러면, 상기 다공성 필름의 하부측과 상부측 사이의 압력의 차이에 의하여 상기 P(EO-EC)가 다공성 필름내의 기공내로 함침되어 들어가며, 이렇게 함침된 필름의 표면을 필터 종이로 잘 닦아낸 뒤에 필름의 무게를 측정한다.

<86> 이로부터 함침율은 다음식으로부터 계산되었다.

<87> $\text{함침율 (\%)} = (W - W_0) / W \times 100.$

<88> 여기서, W는 고분자 전해질이 함침된 필름의 무게, W₀는 건조된 필름의 무게이다.

<89> 표 2에서 다공성 필름은 M-V_xE_y의 형태로 표시되어 있다. 즉, M은 필름을, V는 P(VdF-HFP)를, E는 상기 말단이 염소로 치환된 P(EO-EC)를 의미하며, x와 y는 각각 P(VdF-HFP) 및 P(EO-EC)의 중량비(wt%)을 의미한다. 예를 들어, M-V7E3은 P(VdF-HFP):P(EO-EC)의 중량비가 7:3인 고분자 혼합물로 제작된 다공성 필름을 의미한다.

<90> 표 2를 참조하면, 다공성 필름 제조시 점성이 큰 상기 상기 염소로 치환된 P(EO-EC) 공중합체 함량이 증가할수록 일반적으로 기공율 및 함침율이 증가하는 것을 알 수 있다. 다공성 필름의 기공율 및 함침율은 열처리 전, 후에 크게 변화하지 않는 것을 알 수 있다.

<91> 【표 2】

다공성 필름	열처리전 기공율 (%)	열처리전 함침율 (%)	열처리후 기공율 (%)	열처리후 함침율 (%)
M-V10E0	54.3	36.4	54.2	36.4
M-V9E1	57.4	44.4	56.8	44.0
M-V8E2	59.1	48.2	58.9	48.7
M-V7E3	61.8	56.3	61.6	55.3
M-V6E4	64.4	61.3	64.2	61.1
M-V5E5	62.9	55.2	62.4	54.1

<92> 실시예 3: 무용매 고분자 전해질 제조

<93> 본 실시예는 진공을 이용해 점성 고분자를 함침하여 제조하는 무용매 고분자 전해질의 제작방법을 예시하기 위한 것이다.

<94> 실시예 1에서 제조된 말단이 염소 원소로 치환된 P(EO-EC) 공중합체 1g, LiCF₃SO₃ 리튬염 0.23g을 아세톤 20g에 넣고 교반하였다. 상기 혼합물을 건조하여 이에 포함된 아세톤을 실질적

으로 완전히 제거함으로써 고분자 전해질 조성물을 얻었다. 이 유동성이 있는 점성의 고분자 전해질 조성물을 실시예 2에서 제조된 다공성 필름의 상부측에 펼쳤다. 이어서, 상기 다공성 필름의 하부측에서 진공 펌프를 이용하여 강하게 진공을 걸어서 상기 P(EO-EC) 고분자/리튬염의 고분자 전해질 조성물을 다공성 필름의 기공내로 침투시킴으로써 본 발명에 따른 무용매 고분자 전해질을 얻었다. 이 모든 과정은 건조된 실험실(drying room)과 글러브 박스(glove box) 내에서 시행되었다.

<95> 도 1b는 이와 같이 하여 얻어진 본 발명에 따른 무용매 고분자 전해질의 SEM 사진을 나타낸다. 도 1b를 참조하면, 도 1a에서 관찰되는 기공이 상기 고분자 전해질 조성물로 채워진 것을 알 수 있다.

<96> 이와 같이 하여 얻어진 무용매 고분자 전해질은 E-VxEy로 표기되어 있는데, 이는 대응하는 M-VxEy로 표시되는 다공성 필름에 P(EO-EC) 고분자/리튬염의 혼합물을 함침시켜 얻어진 것을 나타낸다.

<97> 비교예 1: 종래의 고분자 전해질 제조

<98> 다음과 같이 종래의 겔형 고분자 전해질을 제조하였다. 즉, 실시예 3의 방법에서 제작된 2 cm × 2 cm × 180 μm 크기의 필름 M-V6E4에 에틸렌 카보네이트와 프로필렌카보네이트 = 1:1(부피비)의 혼합유기용매 0.3 g을 함침시켜서 종래 기술에 따른 혼성 겔형 고분자 전해질을 제조하였다.

<99> 시험예 1 : 전해질 손실을 시험

- <100> 실시예 3의 방법에 따라 2cm × 2cm × 180 μ m 크기의 필름 M-V6E4에 P(E0-EC) 공중합체 0.4g을 함침시킨 무용매 고분자 전해질과 비교예 1에서 제작된 종래의 겔형 고분자 전해질의 전해질 손실율을 표 3에 나타냈다.
- <101> 전해질의 손실율은 TA Instruments사의 TGA 2050 열중량분석기(Thermogravimetric analysis, TGA)를 이용하여 측정하였다. 이 때 시료무게는 약 10 mg 이었으며, 질소 가스를 흘려보내면서 12 시간동안 40℃ 및 70 ℃에서 등온과정을 통해 시료의 중량 변화를 시간의 함수로서 나타내어 손실율을 측정하였다.
- <102> 표 3을 참조하면, 비교예 1의 종래의 겔형 고분자 전해질은 10 시간 후에는 40℃ 와 70℃의 온도에서 상당량의 액체 전해질이 손실됨을 알 수 있으나, 본 발명에 따른 상기 무용매형 고분자 전해질은 70℃의 온도에서도 전혀 중량 손실이 일어나지 않는 것을 알 수 있었다.

<103> 【표 3】

	10시간후 전해질 손실율 (40℃)		10시간후 전해질 손실율 (70℃)	
	전체 전해질 (%중량감소)	액체 전해질 (%중량감소)	전체 전해질 (%중량감소)	액체 전해질 (%중량감소)
비교예 1의 겔형 고분자 전해질	24	55	52	100
실시예 3의 무용매 고분자 전해질	0	0	0	0

<104> 시험예 2: 다공성 필름의 기계적 성질

- <105> 본 시험예는 실시예 2에서 얻어진 다공성 필름과 110℃에서 2 시간 동안 열처리한 다공성 필름의 기계적 성질을 비교하기 위한 것이다.
- <106> 먼저, ASTM D-638-91에 기재된 방법에 따라서 실시예 2에서 제조된 다공성 필름과 열처리된 다공성 필름에 대하여 다음과 같이 인장시험을 실시하였다. 먼저, 15.5 mm의 게이지 길이

를 갖는 덤벨 타입의 시편을 각각 제작하였다. 이어서, 만능시험기(universal testing machine(UTM), 모델명 : LR10K, 제조회사 : 로이드사)를 이용하여 100 N 로드셀을 장치하고 분당 20 mm의 크로스헤드 속도로 인장시켜 하중을 측정하였다. 도 2는 본 인장시험에서 얻은 응력-변형률 곡선이다.

<107> 도 2에서 (ㄱ)은 P(VDF-HFP) 공중합체만으로 제작된 M-V10E0 다공성 필름이며, (ㄴ)은 고분자 10 wt% 중 P(VDF-HFP) 공중합체:P(EO-EC) 공중합체의 무게비가 9:1인 M-V9E1, (ㄷ)은 8:2인 M-V8E2, (ㄹ)은 7:3인 M-V7E3, (ㅁ)은 6:4인 M-V6E4, (ㅂ)은 5:5인 M-V5E5, (ㅅ)은 열처리된 8:2의 M-V8E2, (ㅇ)은 열처리된 6:4의 M-V6E4 다공성 필름에 대한 인장시험 결과이다.

<108> 도 2를 참조하면, 다공성 필름내에 함침된 점성의 P(EO-EC) 공중합체의 함량이 증가할수록 응력은 점차 감소하며, 변형률은 M-V7E3까지 증가하다 감소하는 경향을 나타내는 것을 알 수 있다. 또한, 열처리후의 다공성 필름에 대한 응력-변형률 곡선을 검토하면 열처리에 의해 변형률은 다소 감소하지만, 응력이 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 본 발명에 따른 무용매 고분자 전해질 제조시 다공성 필름에 적당한 열처리를 가하면 어느 정도 향상된 기계적 성질을 보유할 수 있는 것을 알 수 있다.

<109> 시험예 3 : 무용매 고분자 전해질의 전기화학적 특성

<110> 본 시험예는 실시예 3에서 얻어진 무용매 고분자 전해질의 순환전압전류와 이온전도도를 측정하기 위한 것이다.

<111> 도 3a는 실시예 2에서 제조된 M-V6E4 다공성 필름에 점성이 큰 말단이 염소로 치환된 P(EO-EC) 공중합체를 함침시켜 제조한 E-V6E4 전해질을 작업 전극으로 스테인레스 스틸 전극, 기준 전극과 상대 전극으로 리튬 전극 사이에 배치시킨 후, 진공 포장함으로써 얻어진 셀에 대

하여 측정 한 순환전압전류(사이클릭볼타모그램) 그래프이다. 이 때, 전압은 제조된 셀의 개회로 전압에서 시작하여 양의 방향으로 1 mV/sec의 속도로 5 V까지 증가시키며 측정하였다.

<112> 도 3a를 참조하면, E-V6E4 고분자 전해질은 리튬 기준전극에 대해 5 V 이상의 산화전위에도 전기화학적으로 안정한 것을 알 수 있다.

<113> 도 3b는 본 발명에 따른 무용매형 고분자 전해질에 있어서 상기 말단이 염소 원소로 치환된 P(EO-EC) 공중합체의 함량의 변화에 따른 이온전도도의 변화를 측정하기 위하여 실시예 3에서 얻어진 무용매 고분자 전해질을 두 개의 스테인레스 스틸 전극 사이에 배치시켜 비활성 타입의 전지를 구성하여 얻어진 셀에 대하여 진공 분위기하에 측정 한 이온전도도 그래프이다.

<114> 구체적으로, 임피던스 측정기(Zahner Elektrik사, model IM6)를 사용하여 상기 셀의 임피던스를 5 ~ 95℃에서 10℃ 간격으로 측정하였다. 이 때, 측정 주파수 범위는 0.1 Hz ~ 1 MHz로 하였고, 일정 온도의 유지를 위해 항온항습기(KATO사, $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$) 안에서 6시간 이상 방치 후 측정하였다. 측정된 임피던스값으로부터 고분자 전해질의 이온전도도(σ)를 다음의 식으로부터 계산하였다.

<115> 이온전도도 (S/cm) = $L/(R_b \times A)$.

<116> 여기서, L는 고분자 전해질의 두께, A는 고분자 전해질의 표면적, R_b 는 고분자 전해질의 저항이다.

<117> 도 3b에서 (ㄱ)은 다공성 필름 M-V10E0을 이용하여 만든 전해질 E-V10E0이며, (ㄴ)은 다공성 필름 M-V8E2를 이용하여 만든 전해질 E-V8E2, (ㄷ)은 다공성 필름 M-V6E4을 이용하여 만든 전해질 E-V6E4, 및 (ㄹ)은 다공성 필름 M-V6E4를 110℃에서 2 시간 동안 열처리한 후 제조된 전해질 E-V6E4를 나타낸다.

<118> 도 3b를 참조하면, 본 발명에 따른 무용매 고분자 전해질은 기공율 및 함침율이 큰 다공성 필름을 사용할수록 높은 이온전도도 값을 나타내며, 25℃에서 최적의 이온전도도 값을 나타내는 E-V6E4 전해질의 경우 3.7×10^{-5} S/cm 이었고, 열처리한 후의 E-V6E4 전해질 값은 3.5×10^{-5} S/cm 으로 열처리전과 거의 비슷한 이온전도도 값을 보였다.

<119> 또한, 열처리 유무를 불문하고 본 발명에 따른 무용매형 고분자 전해질은 저온에서도 급격한 이온전도도의 하락이 없는 아레니우스 거동(Arrhenius behavior)을 나타냈다. 따라서 본 발명에 따른 무용매 고분자 전해질의 경우 열처리는 기계적 성질의 향상을 가져오며, 이온전도도의 하락을 유발하지 않는 것을 알 수 있었다.

<120> 시험예 4: 무용매 고분자 전해질의 리튬이온 분자 운동성 특성

<121> 본 시험예는 실시예 3에서 얻어진 무용매 고분자 전해질에서의 고분자 사슬과 리튬이온과의 분자 운동성(mobility)을 리튬 핵자기공명 분광분석법(lithium nuclear magnetic resonance spectroscopy, ^7Li NMR)을 이용하여 알아본 것이다.

<122> 도 4a는 실시예 3에서 제조한 E-V6E4 전해질의 온도에 따른 선폭(linewidth)변화를 나타내는 그래프이다. 도 4a를 참조하면, 낮은 온도에서는 리튬이온의 분자 운동성이 제한을 받아 선폭이 넓게 나타났으며, 온도가 증가할수록 운동성이 빨라져 선폭이 점차 좁아지는 것을 알 수 있다.

<123> 도 4b는 실시예 3에서 얻어진 세 개의 고분자 전해질에 대해 측정된 도 4a의 선폭의 반가폭(full width at half maximum, FWHM)을 온도의 함수로 나타낸 그래프이며, 삽입된 도표는 E-V6E4 전해질의 반가폭 결과를 상관시간(correlation time, τ_c)의 온도의존성으로 나타낸 그래프이다.



<124> 도 4b를 참조하면, 온도가 증가할수록 반가폭이 작아졌으며, E-V6E4의 경우 $\ln \tau c$ 값의 기울기가 1°C 에서 급격히 변하였다. 기울기가 급격히 변하는 온도를 T_{sc} (temperature at slope change)로 정의할 때, 이러한 T_{sc} 의 측정은 분자운동성의 변화를 알 수 있고 이런 분자 운동성은 이온전도도와 관련되기 때문에 매우 중요하다. 도 4b의 결과는 5°C 이상에서 측정한 이온전도도의 온도의존성에서 선형 관계인 아레니우스 거동을 보였던 결과와 잘 일치하였다. 한편 E-V10E0와 E-V8E2 전해질의 T_{sc} 는 각각 $3, 4^{\circ}\text{C}$ 로 역시 이온전도도의 온도의존성 관계에서의 아레니우스 거동 결과와 잘 일치하였다.

<125> 도 4a 및 도 4b로부터 리튬이온의 온도에 따른 분자 운동성 및 5°C 이상에서 이온전도도의 온도의존성은 선형 관계인 아레니우스 거동을 보임을 확인할 수 있었다.

<126> 시험예 5: 무용매 고분자 전해질을 이용하여 제작한 단위전지의 안전성

<127> 본 시험예는 실시예 3에서 얻어진 무용매 고분자 전해질에 캐소드 전극판 및 애노드 전극판을 접착시킨 후 진공 포장하여 제조한 가로 $2\text{cm} \times$ 세로 2cm 규격의 단위전지의 안전성을 측정한 것이다.

<128> 캐소드 활물질인 LiCoO_2 2g, 결합제인 PVDF 1g, 및 도전제인 카본 블랙(Super-P) 2g을 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolydone) 20g에 부가하고, 이 결과물을 약 5시간 동안 볼밀링하여 캐소드 활물질 조성물을 형성하였다.

<129> 상기 캐소드 활물질 조성물을 $50\mu\text{m}$ 겹의 닥터 블레이드를 사용하여 두께가 $50\mu\text{m}$ 이고 폭이 2cm 인 알루미늄 박막상에 코팅하고, 이를 건조 및 압연한 뒤 소정 치수로 절단하여 캐소드 전극판을 제조하였다.

<130> 한편, 애노드 활물질인 탄소 분말(MCMB: Osaka Gas Co., 평균입경: 약 6 μm) 2g 및 결합제인 PVDF 1g을 N-메틸-2-피롤리돈 20g에 부가하고, 이를 약 5시간 동안 볼밀링하여 애노드 활물질 조성물을 제조하였다.

<131> 상기 애노드 활물질 조성물을 50 μm 겹의 닥터 블레이드를 사용하여 두께가 50 μm 이고 폭이 2cm인 구리 박막상에 코팅하고, 이를 건조 및 압연한 뒤 소정 치수로 절단하여 애노드 전극판을 만들었다.

<132> 이와 같이 제조된 캐소드 전극판, 애노드 전극판의 사이에 두께 180 μm 의 실시예 3에서 얻어진 무용매 고분자 전해질을 배치하고, 이 결과물을 알루미늄 블루백으로 진공 포장하여 두께 0.3 ~ 0.5 mm의 단위 전지를 완성하였다.

<133> 상기 단위전지는 가위로 자르거나, 드릴로 구멍을 내거나, 점차적으로 압력을 가하거나, 구부렸다 폈다를 반복해도 모두 발화 및 폭발이 발생하지 않았다. 따라서, 본 발명에 따른 무용매 고분자 전해질을 채용한 단위전지는 안전성이 매우 우수한 것을 확인할 수 있었다.

【발명의 효과】

<134> 상기한 바와 같이, 본 발명에 따른 무용매 고분자 전해질은 다공성 필름에 점성 고분자를 진공을 이용하여 함침하여 제조함으로써 액체 전해액을 포함하지 않는다. 따라서 본 발명의 무용매 고분자 전해질은 액체 전해액의 누액과 증발에 의한 문제가 전혀 없을 뿐만 아니라 점성 고분자를 기공중에 포함하고 있으므로 종래의 무용매 고분자 전해질보다 높은 이온전도도를 실현할 수 있었다. 또한, 본 발명에 따른 무용매 고분자 전해질은 저온에서도 급격한 이온전도도의 하락을 나타내지 않았으며, 높은 전기화학적 안정성을 보였다.

<135> 따라서, 본 발명의 무용매 고분자 전해질을 리튬 2차전지 등의 2차전지에 사용하면, 종래의 겔형 고분자 전해질 또는 무용매 고분자 전해질을 채용한 2차전지의 단점을 해결할 수 있다. 또한 전기화학적 안정성도 높기 때문에 고전압을 요하는 전지에 사용할 수 있어서 2차전지용 고분자 전해질로서 널리 활용될 수 있는 것이 기대된다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

제 1 표면 및 제 2 표면을 구비한 다공성 필름으로서, 상기 다공성 필름은 상기 제 1 및 제 2 표면상의 기공들 사이에 형성된 채널의 망상 구조 네트워크(a reticulated network of channels)를 포함하며, 상기 다공성 필름은 비닐리덴플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌의 공중합체, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌옥사이드, 및 폴리에테르 사슬을 가진 셀룰로오스로 이루어진 군에서 선택된 제1 고분자와 말단이 할로젠족 원소로 치환된 폴리(에틸렌옥사이드-co-에틸렌카보네이트) 공중합체 및 말단이 할로젠족 원소로 치환된 폴리에틸렌글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된 제 2 고분자를 포함하는 혼합물로 이루어지며, 상기 제 1 고분자 및 상기 제 2 고분자는 각각 이들이 서로 단일상을 형성할 수 있는 범위의 함량으로 존재하는 다공성 필름; 및

상기 다공성 필름의 기공내에 존재하는 전해질로서, 말단이 할로젠족 원소로 치환된 폴리(에틸렌옥사이드-co-에틸렌카보네이트) 공중합체 및 말단이 할로젠족 원소로 치환된 폴리에틸렌글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된 상기 제 2 고분자 및 리튬염을 포함하는 혼합물로 이루어진 전해질을 포함하는 무용매 고분자 전해질.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 제 1 고분자 : 상기 제 2 고분자의 중량비는 95:5 ~ 5:95인 것을 특징으로 하는 무용매 고분자 전해질.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 폴리(에틸렌옥사이드-co-에틸렌카보네이트) 공중합체에서 에틸렌 옥사이드:에틸렌카보네이트의 몰비는 9:1 ~ 1:9인 것을 특징으로 하는 무용매 고분자 전해질.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiAsF_6 , 및 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 무용매 고분자 전해질.

【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 다공성 필름 또는 상기 전해질은 무기충전제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 무용매 고분자 전해질.

【청구항 6】

제5항에 있어서, 상기 무기충전제는 이산화티타늄(TiO_2), 이산화규소(SiO_2), 알루미늄(Al_2O_3), 리튬 알루미늄네이트($\gamma\text{-LiAlO}_2$), 제올라이트로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 무용매 고분자 전해질.

【청구항 7】

탄소재료를 주재료로 하여 이루어진 애노드;

리튬을 삽입 및 탈삽입할 수 있는 화합물을 주재료로 하여 이루어진 캐소드; 및

상기 캐소드와 상기 애노드의 사이에 개재된 무용매 고분자 전해질을 포함하고,

상기 무용매 전해질은,

제 1 표면 및 제 2 표면을 구비한 다공성 필름으로서, 상기 다공성 필름은 상기 제 1 및 제 2 표면상의 기공들 사이에 형성된 채널의 망상 구조 네트워크(a reticulated network of channels)을 포함하며, 상기 다공성 필름은 비닐리덴폴루오라이드와 헥사플루오로프로필렌의 공중합체, 폴리비닐리덴폴루오라이드, 폴리메틸메타아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌옥사이드, 및 폴리에테르 사슬을 가진 셀룰로오스로 이루어진 군에서 선택된 제1 고분자와 말단이 할로젠족 원소로 치환된 폴리(에틸렌옥사이드-co-에틸렌카보네이트) 공중합체 및 말단이 할로젠족 원소로 치환된 폴리에틸렌글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된 제 2 고분자를 포함하는 혼합물로 이루어지며, 상기 제 1 고분자 및 상기 제 2 고분자는 각각 이들이 서로 단일상을 형성할 수 있는 범위의 함량으로 존재하는 다공성 필름; 및

상기 다공성 필름의 기공내에 존재하는 전해질로서, 말단이 할로젠족 원소로 치환된 폴리(에틸렌옥사이드-co-에틸렌카보네이트) 공중합체 및 말단이 할로젠족 원소로 치환된 폴리에틸렌글리콜로 이루어진 군으로부터 선택된 상기 제 2 고분자 및 리튬염을 포함하는 혼합물로 이루어진 전해질을 포함하는 2차전지.

【청구항 8】

제7항에 있어서, 상기 제 1 고분자 : 상기 제 2 고분자의 중량비는 95:5 ~ 5:95인 것을 특징으로 하는 2차전지.

【청구항 9】

제7항에 있어서, 폴리(에틸렌옥사이드-co-에틸렌카보네이트) 공중합체에서 에틸렌 옥사이드:에틸렌카보네이트의 몰비는 9:1 ~ 1:9인 것을 특징으로 하는 2차전지.

【청구항 10】

제7항에 있어서, 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 및 LiAsF_6 로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 2차전지.

【청구항 11】

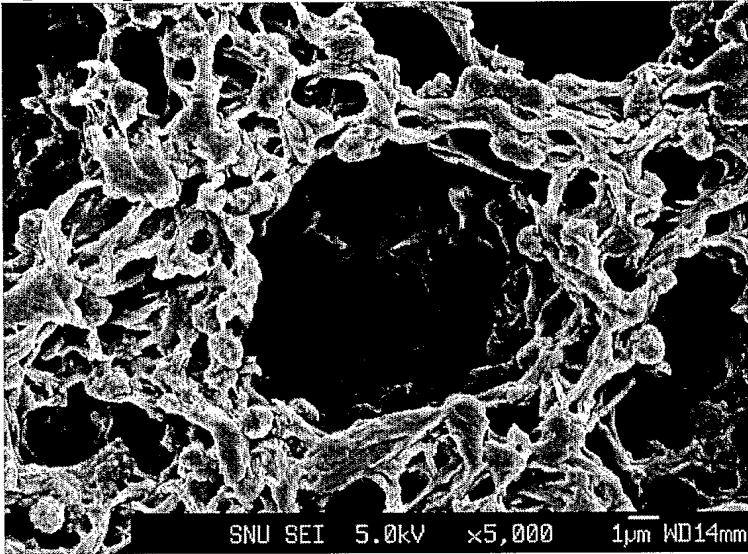
제7항에 있어서, 상기 다공성 필름 또는 상기 전해질은 무기충전제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 2차전지.

【청구항 12】

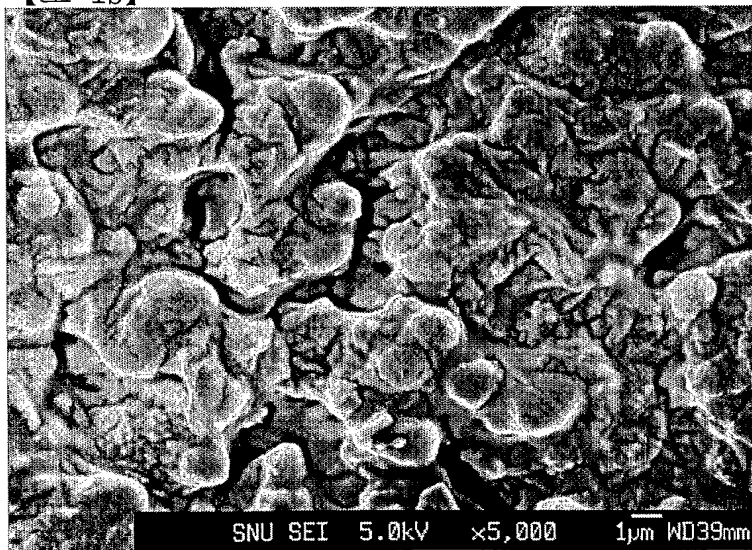
제7항에 있어서, 상기 리튬을 삽입 및 탈삽입할 수 있는 화합물은 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , LiCrO_2 , 및 LiMn_2O_4 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 2차전지.

【도면】

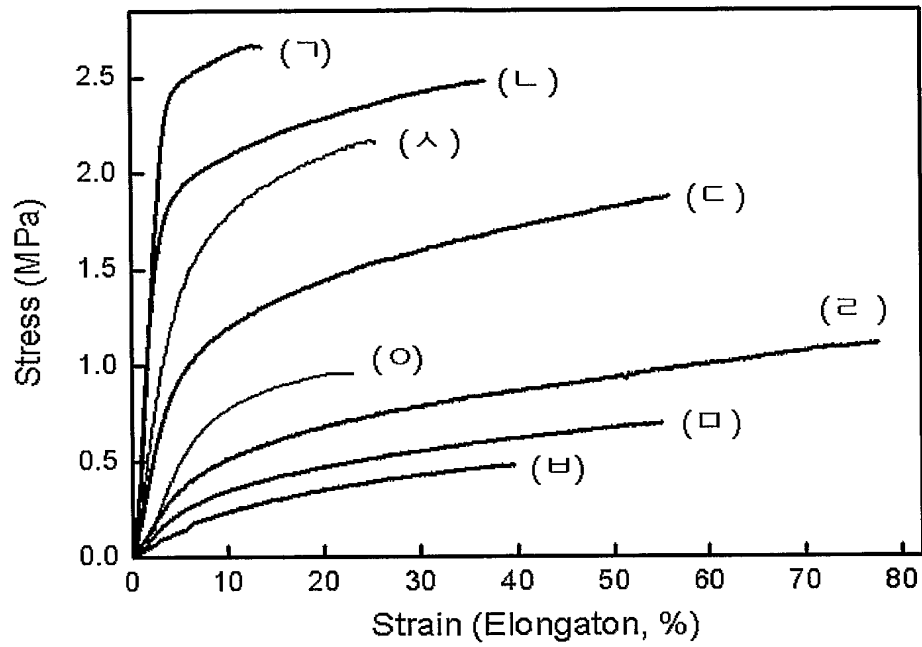
【도 1a】



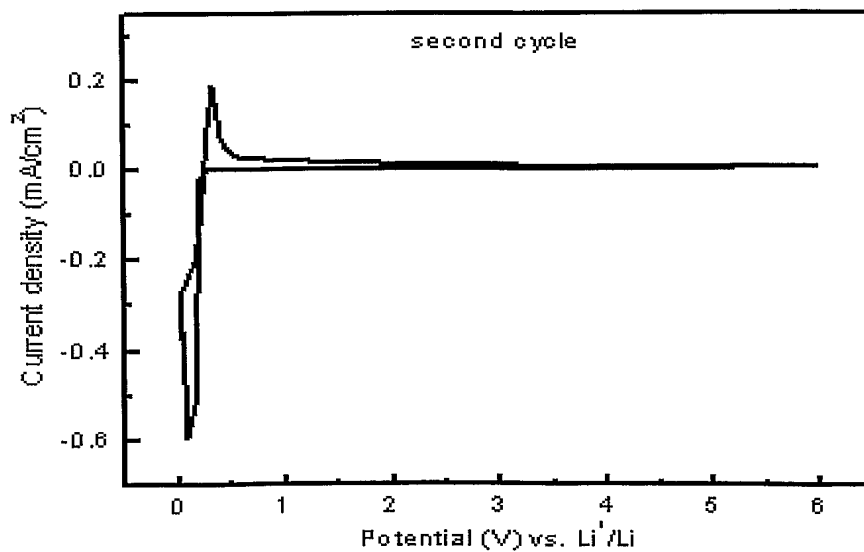
【도 1b】



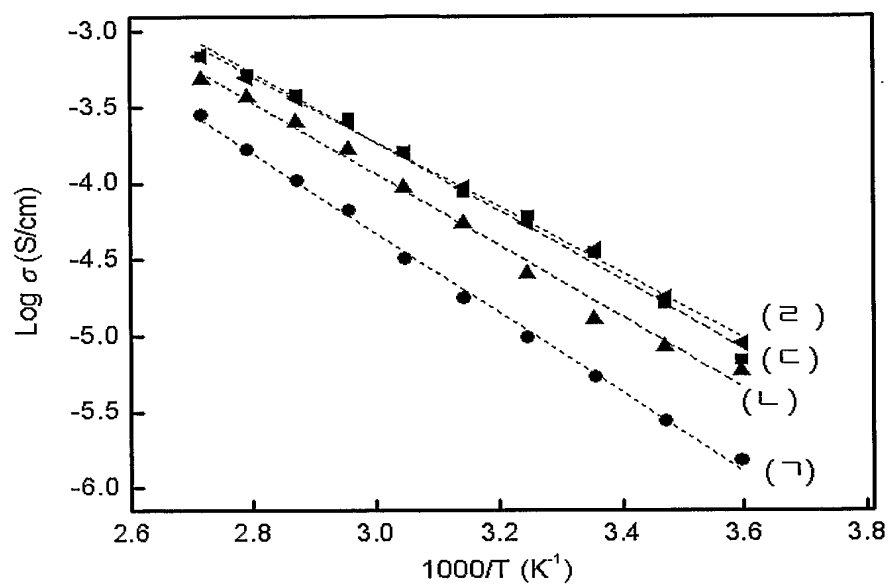
【도 2】



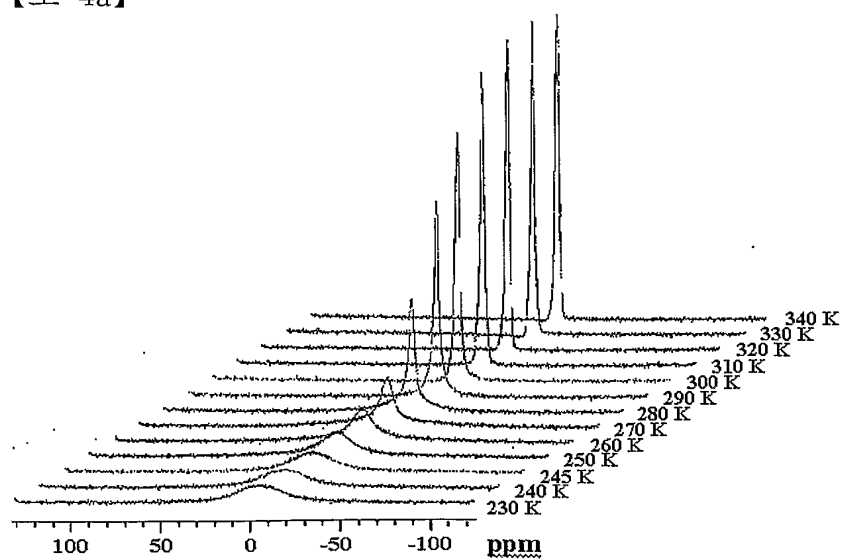
【도 3a】



【도 3b】



【도 4a】



【도 4b】

